(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第5370011号
(P5370011)

(45)発行日　平成25年12月18日(2013.12.18)　(24)登録日　平成25年9月27日(2013.9.27)

(51)Int.Cl.		F I		
C03C 27/06	(2006.01)	C03C	27/06	101A
C03C 8/24	(2006.01)	C03C	8/24	
H01J 9/26	(2006.01)	H01J	9/26	A
H01M 14/00	(2006.01)	H01M	14/00	P

請求項の数 10　(全 15 頁)

(21)出願番号　特願2009-200460 (P2009-200460)
(22)出願日　平成21年8月31日 (2009.8.31)
(65)公開番号　特開2011-51811 (P2011-51811A)
(43)公開日　平成23年3月17日 (2011.3.17)
審査請求日　平成24年3月5日 (2012.3.5)

(73)特許権者　000000044
旭硝子株式会社
東京都千代田区丸の内一丁目５番１号
(74)代理人　100077849
弁理士　須山　佐一
(74)代理人　100134223
弁理士　須山　英明
(74)代理人　100113871
弁理士　川原　行雄
(74)代理人　100124073
弁理士　山下　聡
(74)代理人　100153741
弁理士　熊井　寛

最終頁に続く

(54)【発明の名称】封着材料層付きガラス部材の製造方法と電子デバイスの製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
封止領域を有するガラス基板を用意する工程と、
封着ガラスとレーザ吸収材とを含む封着用ガラス材料を有機バインダと混合して調製した封着材料ペーストを、前記ガラス基板の前記封止領域上に枠状に塗布する工程と、
前記枠状の封着材料ペーストの塗布層に沿って第１のレーザ光を照射して選択的に加熱し、前記塗布層内の前記有機バインダを除去する第１のレーザ照射工程と、
前記第１のレーザ照射工程で前記有機バインダを除去した前記塗布層に沿って第２のレーザ光を照射して選択的に加熱し、前記封着用ガラス材料を焼成して封着材料層を形成する第２のレーザ照射工程と
を具備することを特徴とする封着材料層付きガラス部材の製造方法。
【請求項２】
前記有機バインダの熱分解温度をＴ１（℃）、前記封着ガラスの軟化温度をＴ２（℃）としたとき、前記第１のレーザ光の照射工程で前記塗布層の加熱温度が（Ｔ１＋２００℃）以上で（Ｔ２＋１２０℃）以下の範囲の温度となるように、前記第１のレーザ光を０．１ｍｍ／秒以上で１ｍｍ／秒以下の範囲の走査速度で照射し、前記第２のレーザ光の照射工程で前記塗布層の加熱温度が（Ｔ２＋１２０℃）以上で（Ｔ２＋５５０℃）以下の範囲の温度となるように、前記第２のレーザ光を０．１ｍｍ／秒以上で５０ｍｍ／秒以下の範囲の走査速度で照射することを特徴とする請求項１記載の封着材料層付きガラス部材の製造方法。

【請求項３】
前記第１のレーザ光は１９０～２５０Ｗ／ｃｍ^{2}の範囲のエネルギー密度を有し、前記第２のレーザ光は２５０～２０００Ｗ／ｃｍ^{2}の範囲のエネルギー密度を有することを特徴とする請求項１または請求項２記載の封着材料層付きガラス部材の製造方法。
【請求項４】
前記封着材料層は２０μｍ未満の厚さを有することを特徴とする請求項１ないし請求項３のいずれか１項記載の封着材料層付きガラス部材の製造方法。
【請求項５】
前記封着用ガラス材料は、錫－リン酸系ガラスまたはビスマス系ガラスからなる前記封着ガラスを含むことを特徴とする請求項１ないし請求項４のいずれか１項記載の封着材料層付きガラス部材の製造方法。
【請求項６】
前記封着用ガラス材料は、Ｆｅ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｃｏ、ＮｉおよびＣｕから選ばれる少なくとも１種の金属または前記金属を含む化合物からなる前記レーザ吸収材を０．１～１０体積％の範囲で含むことを特徴とする請求項１ないし請求項５のいずれか１項記載の封着材料層付きガラス部材の製造方法。
【請求項７】
前記封着用ガラス材料は、シリカ、アルミナ、ジルコニア、珪酸ジルコニウム、チタン酸アルミニウム、ムライト、コージェライト、ユークリプタイト、スポジュメン、リン酸ジルコニウム系化合物、石英固溶体、ソーダライムガラス、および硼珪酸ガラスから選ばれる少なくとも１種からなる低膨張充填材を５～５０体積％の範囲で含むことを特徴とする請求項１ないし請求項６のいずれか１項記載の封着材料層付きガラス部材の製造方法。
【請求項８】
第１の封止領域を備える表面を有する第１のガラス基板を用意する工程と、
前記第１の封止領域に対応する第２の封止領域を備える表面を有する第２のガラス基板を用意する工程と、
封着ガラスとレーザ吸収材とを含む封着用ガラス材料を有機バインダと混合して調製した封着材料ペーストを、前記第２のガラス基板の前記第２の封止領域上に枠状に塗布する工程と、
前記枠状の封着材料ペーストの塗布層に沿って第１のレーザ光を照射して選択的に加熱し、前記塗布層内の前記有機バインダを除去する第１のレーザ照射工程と、
前記第１のレーザ照射工程で前記有機バインダを除去した前記塗布層に沿って第２のレーザ光を照射して選択的に加熱し、前記封着用ガラス材料を焼成して封着材料層を形成する第２のレーザ照射工程と、
前記第１のガラス基板の前記表面と前記第２のガラス基板の前記表面とを対向させつつ、前記封着材料層を介して前記第１のガラス基板と前記第２のガラス基板とを積層する工程と、
前記第１のガラス基板または前記第２のガラス基板を通して前記封着材料層に第３のレーザ光を照射し、前記封着材料層を溶融させて前記第１のガラス基板と前記第２のガラス基板との間に設けられた電子素子部を封止する封着層を形成する第３のレーザ照射工程と
を具備することを特徴とする電子デバイスの製造方法。
【請求項９】
前記有機バインダの熱分解温度をＴ１（℃）、前記封着ガラスの軟化温度をＴ２（℃）としたとき、前記第１のレーザ光の照射工程で前記塗布層の加熱温度が（Ｔ１＋２００℃）以上で（Ｔ２＋１２０℃）以下の範囲の温度となるように、前記第１のレーザ光を０．１ｍｍ／秒以上で１ｍｍ／秒以下の範囲の走査速度で照射し、前記第２のレーザ光の照射工程で前記塗布層の加熱温度が（Ｔ２＋１２０℃）以上で（Ｔ２＋５５０℃）以下の範囲の温度となるように、前記第２のレーザ光を０．１ｍｍ／秒以上で５０ｍｍ／秒以下の範囲の走査速度で照射することを特徴とすることを特徴とする請求項８記載の電子デバイスの製造方法。

【請求項１０】
前記封着材料層は２０μｍ未満の厚さを有することを特徴とする請求項８または請求項９記載の電子デバイスの製造方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は封着材料層付きガラス部材の製造方法と電子デバイスの製造方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
有機ＥＬディスプレイ（Ｏｒｇａｎｉｃ　Ｅｌｅｃｔｒｏ－Ｌｕｍｉｎｅｓｃｅｎｃｅ　Ｄｉｓｐｌａｙ：ＯＥＬＤ）、プラズマディスプレイパネル（ＰＤＰ）、液晶表示装置（ＬＣＤ）等の平板型ディスプレイ装置（ＦＰＤ）は、発光素子を形成した素子用ガラス基板と封止用ガラス基板とを対向配置し、これら２枚のガラス基板を封着したガラスパッケージで発光素子を封止した構造を有している（特許文献１参照）。色素増感型太陽電池のような太陽電池においても、２枚のガラス基板で太陽電池素子（光電変換素子）を封止したガラスパッケージを適用することが検討されている（特許文献２参照）。
【０００３】
２枚のガラス基板間を封止する封着材料には、耐湿性等に優れる封着ガラスの適用が進められている。封着ガラスによる封着温度は４００～６００℃程度であるため、通常の加熱炉を用いて焼成した場合にはＯＥＬ素子等の電子素子部の特性が劣化してしまう。そこで、２枚のガラス基板の周辺部に設けられた封止領域間に、封着ガラス（ガラスフリット）とレーザ吸収材とを含む封着材料層を配置し、これにレーザ光を照射して封着材料層を加熱、溶融させて封着することが試みられている（特許文献１，２参照）。
【０００４】
レーザ封着を適用する場合には、まず封着材料をビヒクルと混合して封着材料ペーストを調製し、これを一方のガラス基板の封止領域に塗布した後、封着材料の焼成温度（封着ガラスの軟化温度以上の温度）まで昇温し、封着ガラスを溶融してガラス基板に焼き付けて封着材料層を形成する。また、封着材料の焼成温度への昇温過程で有機バインダを熱分解して除去する。次いで、封着材料層を有するガラス基板と他方のガラス基板とを封着材料層を介して積層した後、一方のガラス基板側からレーザ光を照射し、封着材料層を加熱、溶融させてガラス基板間に設けられた電子素子部を封止する。
【０００５】
封着材料層の形成には一般的に加熱炉が用いられている。特許文献３には、封着材料層の形成工程で有機バインダを除去する第１の昇温過程と封着材料を焼き付ける第２の昇温過程とを実施することが記載されている。第１の昇温過程においては、ホットプレート、ＩＲヒータ、加熱用ランプ、レーザ光等を用いて、ガラス基板をその裏面側から加熱している。第２の昇温過程は通常の焼成工程と同様に、加熱炉内のヒータを用いてガラス基板全体を加熱している。特許文献３に記載された方法においても、封着材料の焼き付けは加熱炉を用いてガラス基板全体を加熱することにより実施されている。
【０００６】
ところで、ＦＰＤ用のガラスパッケージにおいては、素子用ガラス基板のみならず、封止用ガラス基板にもカラーフィルタ等の有機樹脂膜を形成することが行われている。このような場合には、加熱炉を用いて基板全体を加熱すると有機樹脂膜が熱ダメージを受けるため、封止用ガラス基板への封着材料層の形成時においても、一般的な加熱炉を用いた焼成工程を適用することができない。また、色素増感型太陽電池では対向基板側にも素子膜等が形成されるため、焼成工程における素子膜等の熱劣化を抑制することが求められている。さらに、加熱炉を用いた焼成工程は通常長時間要し、エネルギー消費量も多いことから、製造工数や製造コストの削減、また省エネの観点等からも改善が求められている。
【先行技術文献】
【特許文献】

【０００７】
【特許文献１】特表２００６－５２４４１９号公報
【特許文献２】特開２００８－１１５０５７号公報
【特許文献３】特開２００３－０６８１９９号公報
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００８】
本発明の目的は、ガラス基板全体を加熱することができないような場合においても、封着材料層を良好に形成することを可能にした封着材料層付きガラス部材の製造方法と電子デバイスの製造方法を提供することにある。
【課題を解決するための手段】
【０００９】
本発明の態様に係る封着材料層付きガラス部材の製造方法は、封止領域を有するガラス基板を用意する工程と、封着ガラスとレーザ吸収材とを含む封着用ガラス材料を有機バインダと混合して調製した封着材料ペーストを、前記ガラス基板の前記封止領域上に枠状に塗布する工程と、前記枠状の封着材料ペーストの塗布層に沿って第１のレーザ光を照射して選択的に加熱し、前記塗布層内の前記有機バインダを除去する第１のレーザ照射工程と、前記第１のレーザ照射工程で前記有機バインダを除去した前記塗布層に沿って第２のレーザ光を照射して選択的に加熱し、前記封着用ガラス材料を焼成して封着材料層を形成する第２のレーザ照射工程とを具備することを特徴としている。
【００１０】
本発明の態様に係る電子デバイスの製造方法は、第１の封止領域を備える表面を有する第１のガラス基板を用意する工程と、前記第１の封止領域に対応する第２の封止領域を備える表面を有する第２のガラス基板を用意する工程と、封着ガラスとレーザ吸収材とを含む封着用ガラス材料を有機バインダと混合して調製した封着材料ペーストを、前記第２のガラス基板の前記第２の封止領域上に枠状に塗布する工程と、前記枠状の封着材料ペーストの塗布層に沿って第１のレーザ光を照射して選択的に加熱し、前記塗布層内の前記有機バインダを除去する第１のレーザ照射工程と、前記第１のレーザ照射工程で前記有機バインダを除去した前記塗布層に沿って第２のレーザ光を照射して選択的に加熱し、前記封着用ガラス材料を焼成して封着材料層を形成する第２のレーザ照射工程と、前記第１のガラス基板の前記表面と前記第２のガラス基板の前記表面とを対向させつつ、前記封着材料層を介して前記第１のガラス基板と前記第２のガラス基板とを積層する工程と、前記第１のガラス基板または前記第２のガラス基板を通して前記封着材料層に第３のレーザ光を照射し、前記封着材料層を溶融させて前記第１のガラス基板と前記第２のガラス基板との間に設けられた電子素子部を封止する封着層を形成する第３のレーザ照射工程とを具備することを特徴としている。
【発明の効果】
【００１１】
本発明の態様に係る封着材料層付きガラス部材の製造方法によれば、ガラス基板全体を加熱することができないような場合においても、封着材料層を良好に形成することができる。従って、そのようなガラス基板を用いる場合においても、信頼性や封止性等に優れる電子デバイスを再現性よく製造することが可能となる。
【図面の簡単な説明】
【００１２】
【図１】本発明の実施形態による電子デバイスの製造工程を示す断面図である。
【図２】図１に示す電子デバイスの製造工程で使用する第１のガラス基板を示す平面図である。
【図３】図２のＡ－Ａ線に沿った断面図である。
【図４】図１に示す電子デバイスの製造工程で使用する第２のガラス基板を示す平面図である。

【図５】図４のＡ－Ａ線に沿った断面図である。
【図６】図１に示す電子デバイスの製造工程における第２のガラス基板への封着材料層の形成過程を示す断面図である。
【発明を実施するための形態】
【００１３】
以下、本発明を実施するための形態について、図面を参照して説明する。図１ないし図６は本発明の実施形態による電子デバイスの製造工程を示す図である。ここで、本発明の実施形態の製造方法を適用する電子デバイスとしては、ＯＥＬＤ、ＰＤＰ、ＬＣＤ等のＦＰＤ、ＯＥＬ素子等の発光素子を使用した照明装置、あるいは色素増感型太陽電池のような封止型の太陽電池が挙げられる。
【００１４】
まず、図１（ａ）に示すように、第１のガラス基板１と第２のガラス基板２とを用意する。第１および第２のガラス基板１、２には、例えば各種公知の組成を有する無アルカリガラスやソーダライムガラス等で形成されたガラス基板が用いられる。無アルカリガラスは３０～４０×１０$^{-7}$／℃程度の熱膨張係数を有している。ソーダライムガラスは８０～９０×１０$^{-7}$／℃程度の熱膨張係数を有している。
【００１５】
第１のガラス基板１は、図２および図３に示すように、素子領域３が設けられた表面１ａを有している。素子領域３には対象物である電子デバイスに応じた電子素子部４が設けられる。電子素子部４は、例えばＯＥＬＤやＯＥＬ照明であればＯＥＬ素子、ＰＤＰであればプラズマ発光素子、ＬＣＤであれば液晶表示素子、太陽電池であれば色素増感型太陽電池素子（色素増感型光電変換素子）を備えている。ＯＥＬ素子のような発光素子や色素増感型太陽電池素子等を備える電子素子部４は各種公知の構造を有している。この実施形態は電子素子部４の素子構造に限定されるものではない。
【００１６】
第１のガラス基板１の表面１ａには、素子領域３の外周に沿って第１の封止領域５が設けられている。第１の封止領域５は素子領域３を囲うように設けられている。第２のガラス基板２は、第１のガラス基板１の表面１ａと対向する表面２ａを有している。第２のガラス基板２の表面２ａには、図４および図５に示すように、第１の封止領域５に対応する第２の封止領域６が設けられている。第１および第２の封止領域５、６は封着層の形成領域（第２の封止領域６については封着材料層の形成領域）となる。
【００１７】
電子素子部４は第１のガラス基板１の表面１ａと第２のガラス基板２の表面２ａとの間に設けられる。図１に示す電子デバイスの製造工程において、第１のガラス基板１は素子用ガラス基板を構成しており、その表面１ａにＯＥＬ素子やＰＤＰ素子等の素子構造体が電子素子部４として形成されている。第２のガラス基板２は第１のガラス基板１の表面１ａに形成された電子素子部４の封止用ガラス基板を構成するものである。ただし、電子素子部４の構成はこれに限られるものではない。
【００１８】
例えば、電子素子部４が色素増感型太陽電池素子等の場合には、第１および第２のガラス基板１、２の各表面１ａ、２ａに素子構造を形成する配線膜や電極膜等の素子膜が形成される。電子素子部４を構成する素子膜やそれらに基づく素子構造体は、第１および第２のガラス基板１、２の表面１ａ、２ａの少なくとも一方に形成される。さらに、封止用ガラス基板を構成する第２のガラス基板２の表面２ａには、前述したようにカラーフィルタ等の有機樹脂膜が形成される場合がある。この実施形態の製造方法は、特に第２のガラス基板２の表面２ａに有機樹脂膜や素子膜等が形成されている場合に有効である。
【００１９】
第２のガラス基板２の封止領域６には、図１（ａ）、図４および図５に示すように枠状の封着材料層７が形成されている。封着材料層７は封着ガラスとレーザ吸収材とを含む封着材料の焼成層である。封着材料は主成分としての封着ガラスにレーザ吸収材、さらに必

要に応じて低膨張充填材等の無機充填材を配合したものである。封着材料はこれら以外の充填材や添加材を必要に応じて含有していてもよい。

【００２０】

封着ガラス（ガラスフリット）には、例えば錫－リン酸系ガラス、ビスマス系ガラス、バナジウム系ガラス、鉛系ガラス等の低融点ガラスが用いられる。これらのうち、ガラス基板１、２に対する封着性（接着性）やその信頼性（接着信頼性や気密封止性）、さらには環境や人体に対する影響性等を考慮して、錫－リン酸系ガラスやビスマス系ガラスからなる封着ガラスを使用することが好ましい。

【００２１】

錫－リン酸系ガラス（ガラスフリット）は、５５～６８質量％のＳｎＯ、０．５～５質量％のSnO_2、および２０～４０質量％のP_2O_5（基本的には合計量を１００質量％とする）の組成を有することが好ましい。ＳｎＯはガラスを低融点化させるための成分である。ＳｎＯの含有量が５５質量％未満であるとガラスの粘性が高くなって封着温度が高くなりすぎ、６８質量％を超えるとガラス化しなくなる。

【００２２】

SnO_2はガラスを安定化するための成分である。SnO_2の含有量が０．５質量％未満であると封着作業時に軟化溶融したガラス中にSnO_2が分離、析出し、流動性が損なわれて封着作業性が低下する。SnO_2の含有量が５質量％を超えると低融点ガラスの溶融中からSnO_2が析出しやすくなる。P_2O_5はガラス骨格を形成するための成分である。P_2O_5の含有量が２０質量％未満であるとガラス化せず、その含有量が４０質量％を超えるとリン酸塩ガラス特有の欠点である耐候性の悪化を引き起こすおそれがある。

【００２３】

ここで、ガラスフリット中のＳｎＯおよびSnO_2の割合（質量％）は以下のようにして求めることができる。まず、ガラスフリット（低融点ガラス粉末）を酸分解した後、ＩＣＰ発光分光分析によりガラスフリット中に含有されているＳｎ原子の総量を測定する。次に、Sn^{2+}（ＳｎＯ）は酸分解したものをヨウ素滴定法により求められるので、そこで求められたSn^{2+}の量をＳｎ原子の総量から減じてSn^{4+}（SnO_2）を求める。

【００２４】

上記した３成分で形成されるガラスはガラス転移点が低く、低温用の封着材料に適したものであるが、SiO_2等のガラスの骨格を形成する成分やＺｎＯ、B_2O_3、Al_2O_3、WO_3、MoO_3、Nb_2O_5、TiO_2、ZrO_2、Li_2O、Na_2O、K_2O、Cs_2O、ＭｇＯ、ＣａＯ、ＳｒＯ、ＢａＯ等のガラスを安定化させる成分等を任意成分として含有していてもよい。ただし、任意成分の含有量が多すぎるとガラスが不安定となって失透が発生したり、またガラス転移点や軟化点が上昇するおそれがあるため、任意成分の合計含有量は３０質量％以下とすることが好ましい。この場合のガラス組成は基本成分と任意成分との合計量が基本的には１００質量％となるように調整される。

【００２５】

ビスマス系ガラス（ガラスフリット）は、７０～９０質量％のBi_2O_3、１～２０質量％のＺｎＯ、および２～１２質量％のB_2O_3（基本的には合計量を１００質量％とする）の組成を有することが好ましい。Bi_2O_3はガラスの網目を形成する成分である。Bi_2O_3の含有量が７０質量％未満であると低融点ガラスの軟化点が高くなり、低温での封着が困難になる。Bi_2O_3の含有量が９０質量％を超えるとガラス化しにくくなると共に、熱膨張係数が高くなりすぎる傾向がある。

【００２６】

ＺｎＯは熱膨張係数等を下げる成分である。ＺｎＯの含有量が１質量％未満であるとガラス化が困難になる。ＺｎＯの含有量が２０質量％を超えると低融点ガラス成形時の安定性が低下し、失透が発生しやすくなる。B_2O_3はガラスの骨格を形成してガラス化が可能となる範囲を広げる成分である。B_2O_3の含有量が２質量％未満であるとガラス化が困難となり、１２質量％を超えると軟化点が高くなりすぎて、封着時に荷重をかけたとしても低温で封着することが困難となる。

【００２７】
上記した３成分で形成されるガラスはガラス転移点が低く、低温用の封着材料に適したものであるが、Al_2O_3、CeO_2、SiO_2、Ag_2O、MoO_3、Nb_2O_3、Ta_2O_5、Ga_2O_3、Sb_2O_3、Li_2O、Na_2O、K_2O、Cs_2O、ＣａＯ、ＳｒＯ、ＢａＯ、WO_3、P_2O_5、SnO_x（ｘは１または２である）等の任意成分を含有していてもよい。ただし、任意成分の含有量が多すぎるとガラスが不安定となって失透が発生したり、またガラス転移点や軟化点が上昇するおそれがあるため、任意成分の合計含有量は３０質量％以下とすることが好ましい。この場合のガラス組成は基本成分と任意成分との合計量が基本的には１００質量％となるように調整される。

【００２８】
封着材料はレーザ吸収材を含有している。レーザ吸収材としてはＦｅ、Ｃｒ、Ｍｎ、Ｃｏ、ＮｉおよびＣｕから選ばれる少なくとも１種の金属または前記金属を含む酸化物等の化合物が用いられる。また、これら以外の顔料であってもよい。レーザ吸収材の含有量は封着材料に対して０．１～１０体積％の範囲とすることが好ましい。レーザ吸収材の含有量が０．１体積％未満であると封着材料層７を十分に溶融させることができないおそれがある。レーザ吸収材の含有量が１０体積％を超えると第２のガラス基板２との界面近傍で局所的に発熱するおそれがあり、また封着材料の溶融時の流動性が劣化して第１のガラス基板１との接着性が低下するおそれがある。

【００２９】
さらに、封着材料は必要に応じて低膨張充填材を含有する。低膨張充填材としては、シリカ、アルミナ、ジルコニア、珪酸ジルコニウム、チタン酸アルミニウム、ムライト、コージェライト、ユークリプタイト、スポジュメン、リン酸ジルコニウム系化合物、石英固溶体、ソーダライムガラス、および硼珪酸ガラスから選ばれる少なくとも１種を用いることが好ましい。リン酸ジルコニウム系化合物としては、$(ZrO)_2P_2O_7$、$NaZr_2(PO_4)_3$、$KZr_2(PO_4)_3$、$Ca_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$、$NbZr(PO_4)_3$、$Zr_2(WO_3)(PO_4)_2$、これらの複合化合物が挙げられる。低膨張充填材とは封着ガラスより低い熱膨張係数を有するものである。

【００３０】
低膨張充填材の含有量は、封着ガラスの熱膨張係数がガラス基板１、２の熱膨張係数に近づくように適宜に設定される。低膨張充填材は封着ガラスやガラス基板１、２の熱膨張係数にもよるが、封着材料に対して５～５０体積％の範囲で含有させることが好ましい。ガラス基板１、２を無アルカリガラス（熱膨張係数：３０～４０×10^{-7}／℃）で形成する場合には、比較的多量（例えば３０～５０体積％の範囲）の低膨張充填材を添加することが好ましい。ガラス基板１、２をソーダライムガラス（熱膨張係数：８０～９０×10^{-7}／℃）で形成する場合には、比較的少量（例えば５～４０体積％の範囲）の低膨張充填材を添加することが好ましい。

【００３１】
封着材料層７は以下のようにして形成される。封着材料層７の形成工程について、図６を参照して説明する。図６は本発明の封着材料層付きガラス部材の実施形態を示すものである。まず、封着ガラスにレーザ吸収材や低膨張充填材等を配合して封着材料を作製し、これをビヒクルと混合して封着材料ペーストを調製する。

【００３２】
ビヒクルとしては、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、オキシエチルセルロース、ベンジルセルロース、プロピルセルロース、ニトロセルロース等の樹脂を、ターピネオール、ブチルカルビトールアセテート、エチルカルビトールアセテート等の溶剤に溶解したもの、またメチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、２－ヒドロオキシエチルメタアクリレート等のアクリル系樹脂を、メチルエチルケトン、ターピネオール、ブチルカルビトールアセテート、エチルカルビトールアセテート等の溶剤に溶解したものが用いられる。

【００３３】

ビヒクル中の樹脂成分は封着材料の有機バインダとして機能するものであり、封着材料を焼成する以前に除去する必要がある。封着材料ペーストの粘度は、ガラス基板２に塗布する装置に対応した粘度に合わせればよく、樹脂成分（有機バインダ）と溶剤（有機溶剤等）の割合や封着材料とビヒクルとの割合により調整することができる。封着材料ペーストには、消泡剤や分散剤のようにガラスペーストで公知の添加物を加えてもよい。封着材料ペーストの調製には、攪拌翼を備えた回転式の混合機やロールミル、ボールミル等を用いた公知の方法を適用することができる。

【００３４】

図６（ａ）に示すように、第２のガラス基板２の封止領域６に封着材料ペーストを塗布し、これを乾燥させて塗布層８を形成する。封着材料ペーストは、例えばスクリーン印刷やグラビア印刷等の印刷法を適用して第２の封止領域６上に塗布したり、あるいはディスペンサ等を用いて第２の封止領域６に沿って塗布する。塗布層８は、例えば１２０℃以上の温度で１０分以上乾燥させる。乾燥工程は塗布層８内の溶剤を除去するために実施するものである。塗布層８内に溶剤が残留していると、その後の焼成工程（レーザ焼成工程）で有機バインダを十分に除去できないおそれがある。

【００３５】

次に、図６（ｂ）に示すように、封着材料ペーストの塗布層（乾燥膜）８に第１のレーザ光９を照射する。第１のレーザ光９を塗布層８に沿って照射し、塗布層８中の有機バインダを熱分解させることによって、塗布層８から有機バインダを除去した層（脱バイ層）１０を形成する（図６（ｃ））。第１のレーザ光９は特に限定されるものではなく、半導体レーザ、炭酸ガスレーザ、エキシマレーザ、ＹＡＧレーザ、ＨｅＮｅレーザ等からのレーザ光が使用される。後述する第２および第３のレーザ光も同様である。

【００３６】

第１のレーザ光９は、有機バインダの熱分解温度Ｔ１（℃）と封着ガラスの軟化温度Ｔ２（℃）に対して、塗布層８の加熱温度が（Ｔ１＋２００℃）以上で（Ｔ２＋１２０℃）以下の範囲の温度となるように、塗布層８に沿って０．１ｍｍ／秒以上で１ｍｍ／秒以下の範囲の走査速度で照射することが好ましい。ここで、封着ガラスの軟化温度Ｔ２は軟化流動するが結晶化しない温度を示すものである。また、第１のレーザ光９を照射した際の塗布層８の温度は放射温度計で測定した値を示すものとする。後述する第２のレーザ光を照射した際の脱バイ層１０の温度も同様である。

【００３７】

塗布層８の温度が（Ｔ１＋２００℃）以上で（Ｔ２＋１２０℃）以下の範囲の温度となるように第１のレーザ光９を照射すると、塗布層８中の有機バインダが熱分解し、熱分解成分（ガス成分）が層外に揮散して除去される。得られる脱バイ層１０はガラス基板２から剥がれることなく、ガラス基板２に固着した状態となる。塗布層８の温度が（Ｔ１＋２００℃）に達しないようなレーザ光９の照射条件下では、有機バインダの熱分解を十分に進行させることができず、バインダ成分が残留するおそれがある。塗布層８の温度が（Ｔ２＋１２０℃）を超えるようなレーザ光９の照射条件下では、塗布層８中の封着ガラスの溶融が進行し、有機バインダの熱分解成分の層外への揮散を阻害するおそれがある。

【００３８】

このように、第１のレーザ光９を塗布層８に照射して有機バインダを除去することによって、封着材料層７内の残留カーボン量を低減することができる。残留カーボンはガラスパネル内の不純物ガス濃度を上昇させる要因となる。このような有機バインダの除去工程を実現する上で、第１のレーザ光９は０．１ｍｍ／秒以上で１ｍｍ／秒以下の範囲の走査速度で照射することが好ましい。第１のレーザ光９の走査速度が０．１ｍｍ／秒未満であると、ガラス基板２が過剰に加熱されてクラックや割れ等が生じるおそれがある。

【００３９】

一方、第１のレーザ光９の走査速度が１ｍｍ／秒を超えると、有機バインダの熱分解を十分に進行させることができず、バインダ成分が残留するおそれがある。脱バイ層１０中にバインダ成分が残留すると、その後の焼成工程（第２のレーザ光の照射工程）で形成す

る封着材料層７の内部に気泡が生じたり、また表面に気泡による変形が生じる。さらに、封着材料層７内の残留カーボン量を十分に低減することができないため、ガラス基板１、２間をレーザ封着する際に発生するガス量が増加して気密性が低下するおそれがある。

【００４０】

さらに、走査速度が０．１ｍｍ／秒以上で１ｍｍ／秒以下の範囲の第１のレーザ光９で、塗布層８の加熱温度を（Ｔ１＋２００℃）以上で（Ｔ２＋１２０℃）以下の範囲とするにあたって、第１のレーザ光９は１９０～２５０Ｗ／ｃｍ^{2}の範囲のパワー密度を有することが好ましい。第１のレーザ光９のパワー密度が１９０Ｗ／ｃｍ^{2}未満であると、塗布層８全体を均一に加熱することができない。第１のレーザ光９のパワー密度が２５０Ｗ／ｃｍ^{2}を超えると、上記した加熱温度と走査速度とを両立させることが困難となる。

【００４１】

次に、図６（ｄ）に示すように、脱バイ層１０に第２のレーザ光１１を照射する。第２のレーザ光１１を脱バイ層１０に沿って照射することによって、封着材料を焼成して封着材料層７を形成する（図６（ｅ））。第２のレーザ光１１は封着ガラスの軟化温度Ｔ２（℃）に対して、脱バイ層１０の加熱温度が（Ｔ２＋１２０℃）以上で（Ｔ２＋５５０℃）以下の範囲の温度となるように、脱バイ層１０に沿って０．１ｍｍ／秒以上で５０ｍｍ／秒以下の範囲の走査速度で照射することが好ましい。

【００４２】

脱バイ層１０の温度が（Ｔ２＋１２０℃）以上で（Ｔ２＋５５０℃）以下の範囲となるように第２のレーザ光１１を照射すると、封着材料中の封着ガラスが溶融並びに急冷固化され、これにより封着材料が第２のガラス基板２に焼き付けられて封着材料層７が形成される。脱バイ層１０の温度が（Ｔ２＋１２０℃）に達しないようなレーザ光１１の照射条件下では脱バイ層１０の表面部分のみが溶融され、脱バイ層１０全体を均一に溶融させることができない。脱バイ層１０の温度が（Ｔ２＋５５０℃）を超えるようなレーザ光１１の照射条件下では、ガラス基板２や封着材料層７にクラックや割れ等が生じやすくなる。

【００４３】

また、第２のレーザ光１１の走査速度が０．１ｍｍ／秒未満であると、ガラス基板２が過剰に加熱されてクラックや割れ等が生じやすくなる。一方、第２のレーザ光１１の走査速度が５０ｍｍ／秒を超えると、脱バイ層１０全体を均一に溶融させることができないおそれがある。さらに、予め第１のレーザ光９で封着材料ペーストの脱バイ処理を実施しているため、第２のレーザ光１１の照射時にはバインダ成分の除去を考慮する必要がない。従って、第２のレーザ光１１の走査速度は封着ガラスが溶融可能な範囲で速くすることができ、具体的には１０ｍｍ／秒以上とすることがより好ましい。これによって、封着材料層７の製造工数や製造コストをより一層削減することが可能となる。

【００４４】

さらに、走査速度が０．１ｍｍ／秒以上で５０ｍｍ／秒以下の範囲の第２のレーザ光１１で、脱バイ層１０の加熱温度を（Ｔ２＋１２０℃）以上で（Ｔ２＋５５０℃）以下の範囲とするにあたって、第２のレーザ光１１は２５０～２０００Ｗ／ｃｍ^{2}の範囲のパワー密度を有することが好ましい。第２のレーザ光１１のパワー密度が２５０Ｗ／ｃｍ^{2}未満であると、脱バイ層１０全体を均一に加熱することができず、表面部分のみが溶融して気泡や変形が生じやすくなる。また、パワー密度が２０００Ｗ／ｃｍ^{2}を超えると、ガラス基板２や封着材料が過剰に加熱されてクラックや割れ等が生じやすくなる。

【００４５】

封着材料層７の形成工程は、塗布層８の膜厚に限定されるものではないが、焼成後の厚さ（封着材料層７の厚さ）が２０μｍ未満となるような膜厚を有する塗布層８に対して有効である。焼成後の厚さが２０μｍ以上となるような膜厚を有する塗布層８では、レーザ光９、１１で塗布層８や脱バイ層１０全体を均一に加熱することができないおそれがある。このような場合には、第２のレーザ光１１の照射時に脱バイ層１０の表面部分のみが溶融してガラス化され、封着材料層７の内部に気泡が生じたり、また表面に気泡による変形が生じやすくなる。封着材料層７の膜厚は２０μｍ未満、さらに１０μｍ以下とすること

が好ましい。封着材料層７の厚さは実用的には５μｍ以上とすることが好ましい。

【００４６】

この実施形態による封着材料層７の形成工程においては、封着材料ペーストの塗布層８に第１のレーザ光９と第２のレーザ光１１を順に照射することによって、塗布層８や脱バイ層１０を選択的に加熱している。このため、第２のガラス基板２の表面２ａにカラーフィルタ等の有機樹脂膜、また素子膜等が形成されているような場合においても、有機樹脂膜や素子膜等に熱ダメージを与えることなく、封着材料層７を良好に形成することができる。さらに、有機バインダの除去性に優れ、残留カーボン量を十分に低減することができるため、封着性や信頼性等に優れる封着材料層７を得ることができる。

【００４７】

また当然ながら、第１および第２のレーザ光９、１１を用いた封着材料層７の形成工程は、第２のガラス基板２の表面２ａに有機樹脂膜や素子膜等が形成されていない場合においても適用することが可能であり、そのような場合にも封着性や信頼性等に優れる封着材料層７を得ることができる。さらに、レーザ光９、１１による封着材料層７の形成工程（脱バイおよび焼成工程）は、従来の加熱炉による焼成工程に比べてエネルギー消費量が少なく、また製造工数や製造コストの削減にも寄与する。従って、省エネやコスト削減等の観点からも、レーザ光９、１１による封着材料層７の形成工程は有効である。

【００４８】

次に、第２のガラス基板２とは別に作製した第１のガラス基板１を用意し、これらガラス基板１、２を用いて、ＯＥＬＤ、ＰＤＰ、ＬＣＤ等のＦＰＤ、ＯＥＬ素子を用いた照明装置、色素増感型太陽電池のような太陽電池等の電子デバイスを作製する。すなわち、図１（ｂ）に示すように、第１のガラス基板１と第２のガラス基板２とを、それらの表面１ａ、２ａ同士が対向するように封着材料層７を介して積層する。第１のガラス基板１と第２のガラス基板２との間には、封着材料層７の厚さに基づいて間隙が形成される。

【００４９】

次いで、図１（ｃ）に示すように、第２のガラス基板２を通して封着材料層７に第３のレーザ光１２を照射する。第３のレーザ光１２は第１のガラス基板１を通して封着材料層７に照射してもよい。第３のレーザ光１２は枠状の封着材料層７に沿って走査しながら照射される。封着材料層７はレーザ光１２が照射された部分から順に溶融し、レーザ光１２の照射終了と共に急冷固化されて第１のガラス基板１に固着する。そして、封着材料層７の全周にわたって第３のレーザ光１２を照射することによって、図１（ｄ）に示すように第１のガラス基板１と第２のガラス基板２との間を封止する封着層１３を形成する。

【００５０】

このようにして、第１のガラス基板１と第２のガラス基板２と封着層１３とで構成したガラスパネルで、第１のガラス基板１と第２のガラス基板２との間に配置された電子素子部４を気密封止した電子デバイス１４を作製する。なお、この実施形態のガラスパネルは電子デバイス１４の構成部品に限られるものではなく、電子部品の封止体、あるいは真空ペアガラスのようなガラス部材（建材等）にも応用することが可能である。

【００５１】

この実施形態の電子デバイス１４の製造工程によれば、第２のガラス基板２の表面２ａに有機樹脂膜や素子膜等が形成されているような場合においても、それらに熱ダメージを与えることなく、封着材料層７並びに封着層１３を良好に形成することができる。従って、電子デバイス１４の機能やその信頼性を低下させることなく、気密封止性や信頼性に優れる電子デバイス１４を再現性よく作製することが可能となる。

【実施例】

【００５２】

次に、本発明の具体的な実施例およびその評価結果について述べる。なお、以下の説明は本発明を限定するものではく、本発明の趣旨に沿った形での改変が可能である。

【００５３】

（実施例１）

$Bi_2O_3$８３．２質量％、$B_2O_3$５．６質量％、ＺｎＯ１０．７質量％、$Al_2O_3$０．５質量％の組成を有し、平均粒径が１μｍのビスマス系ガラスフリット（軟化温度：４５０℃）と、低膨張充填材として平均粒径が２μｍのコージェライト粉末と、Fe_2O_3－Cr_2O_3－ＭｎＯ－Co_2O_3組成を有し、平均粒径が１μｍのレーザ吸収材とを用意した。

【００５４】

上記したビスマス系ガラスフリット７２．７体積％とコージェライト粉末２２．０体積％とレーザ吸収材５．３体積％とを混合して封着材料を作製した。この封着材料８０質量％をビヒクル２０質量％と混合して封着材料ペーストを調製した。ビヒクルはバインダ成分としてのエチルセルロース（２．５質量％）をターピネオールからなる溶剤（９７．５質量％）に溶解したものである。エチルセルロースの熱分解温度は２５０℃である。

【００５５】

次に、無アルカリガラス（熱膨張係数：３８×１０$^{-7}$／℃）からなる第２のガラス基板（寸法：９０×９０×０．７ｍｍｔ）を用意し、このガラス基板の封止領域に封着材料ペーストをスクリーン印刷法で塗布した後、１２０℃×１０分の条件で乾燥させた。封着材料ペーストは乾燥後の膜厚が２０μｍ、線幅が１ｍｍとなるように塗布した。第２のガラス基板の表面には樹脂製カラーフィルタが形成されており、カラーフィルタに熱ダメージを与えることなく、第２のガラス基板の封止領域に封着層を形成する必要がある。

【００５６】

次いで、封着材料ペーストの塗布層を形成した無アルカリガラス基板を、半導体レーザを用いたレーザ照射装置・ＬＤ－Ｈｅａｔｅｒ　Ｌ１００６０（商品名、浜松ホトニクス社製）のサンプルホルダ上にアルミナ基板（厚さ０．５ｍｍ）を介して配置し、塗布層に波長９４０ｎｍ、パワー密度２４９Ｗ／ｃｍ^{2}のレーザ光（第１のレーザ光）を１ｍｍ／秒の走査速度で照射して脱バイ層を形成した。第１のレーザ光を照射した際の塗布層の加熱温度を放射温度計で測定したところ、塗布層の温度は５６０℃であった。

【００５７】

続いて、同一のレーザ照射装置を用いて、レーザ光の照射条件をパワー密度７４６Ｗ／ｃｍ^2、走査速度１０ｍｍ／秒に変更した後、脱バイ層に沿ってレーザ光（第２のレーザ光）を照射することによって、膜厚が１２μｍの封着材料層（封着材料の焼成層）を形成した。第２のレーザ光を照射した際の脱バイ層の加熱温度を放射温度計で測定したところ、脱バイ層の温度は７３２℃であった。

【００５８】

このようにして得た封着材料層の状態をＳＥＭで観察したところ、良好にガラス化していることが確認された。封着材料層にはバインダ成分の残留に起因する気泡や表面変形の発生も認められなかった。封着材料層の残留カーボン量を測定したところ、同一の封着材料ペーストの塗布層を電気炉で焼成（２５０℃×４０分）した際の残留カーボン量と同等であることが確認された。さらに、ガラス基板の表面に形成されたカラーフィルタに熱ダメージ等は生じていないことが確認された。

【００５９】

次に、上述した封着材料層を有する第２のガラス基板と素子領域（ＯＥＬ素子を形成した領域）を有する第１のガラス基板（第２のガラス基板と同組成、同形状の無アルカリガラスからなる基板）とを積層した。次いで、第２のガラス基板を通して封着材料層に対して、波長９４０ｎｍ、出力６０Ｗ、スポット径１．６ｍｍのレーザ光（第３のレーザ光）を１０ｍｍ／ｓの走査速度で照射し、封着材料層を溶融並びに急冷固化することによって、第１のガラス基板と第２のガラス基板とを封着した。

【００６０】

このようにして作製したガラスパネルの外観について、ガラス基板や封着層のクラックや割れ、封着層の接合状態等を光学顕微鏡で観察して評価したところ、いずれも良好であることが確認された。ガラスパネルの気密性をヘリウムリークテストで測定したところ、良好な気密状態が得られていることが確認された。また、ガラス基板と封着層との接合強度を測定したところ、上記した電気炉で焼成した封着層を用いて作製したガラスパネルと

同等の強度が得られていることが確認された。

【００６１】

（実施例２）

脱バイ層に対する第２のレーザ光の照射条件を、パワー密度１７４２Ｗ／ｃｍ^2、走査速度５０ｍｍ／秒に変更する以外は、実施例１と同様にして封着材料ペーストの塗布層の脱バイ工程および脱バイ層の焼成工程を実施することによって、膜厚が１２μｍの封着材料層を形成した。第２のレーザ光を照射した際の脱バイ層の温度は８７０℃であった。第１のレーザ光を照射した際の塗布層の温度は実施例１と同一であった。

【００６２】

このようにして得た封着材料層の状態をＳＥＭで観察したところ、良好にガラス化していることが確認された。また、封着材料層には有機バインダに起因する気泡や表面変形の発生も認められなかった。さらに、封着材料層の残留カーボン量を測定したところ、同一の封着材料ペーストの塗布層を電気炉で焼成（２５０℃×４０分）した際の残留カーボン量と同等であることが確認された。

【００６３】

次に、実施例１と同様にして、封着材料層を有する第２のガラス基板と素子領域を有する第１のガラス基板とを積層した後、第２のガラス基板を通して封着材料層に第３のレーザ光を照射することによって、第１のガラス基板と第２のガラス基板とを封着した。第１および第２のガラス基板は実施例１と同様に無アルカリガラスからなる。得られたガラスパネルは実施例１と同様に外観、気密性、接合強度等に優れるものであった。

【００６４】

（実施例３）

封着材料ペーストの塗布層に対する第１のレーザ光の照射条件を、パワー密度１９９Ｗ／ｃｍ^2、走査速度０．５ｍｍ／秒に変更する以外は、実施例１と同様にして封着材料ペーストの塗布層の脱バイ工程および脱バイ層の焼成工程を実施することによって、膜厚が１２μｍの封着材料層を形成した。第１のレーザ光を照射した際の塗布層の温度は５６０℃、第２のレーザ光を照射した際の脱バイ層の温度は７３０℃であった。

【００６５】

このようにして得た封着材料層の状態をＳＥＭで観察したところ、良好にガラス化していることが確認された。また、封着材料層には有機バインダに起因する気泡や表面変形の発生も認められなかった。さらに、封着材料層の残留カーボン量を測定したところ、同一の封着材料ペーストの塗布層を電気炉で焼成（２５０℃×４０分）した際の残留カーボン量と同等であることが確認された。

【００６６】

次に、実施例１と同様にして、封着材料層を有する第２のガラス基板と素子領域を有する第１のガラス基板とを積層した後、第２のガラス基板を通して封着材料層に第３のレーザ光を照射することによって、第１のガラス基板と第２のガラス基板とを封着した。第１および第２のガラス基板は実施例１と同様に無アルカリガラスからなる。得られたガラスパネルは実施例１と同様に外観、気密性、接合強度等に優れるものであった。

【００６７】

（参考例１）

封着材料ペーストの塗布層に対する第１のレーザ光の照射条件を、パワー密度１４９Ｗ／ｃｍ^2、走査速度１ｍｍ／秒に変更する以外は、実施例１と同様にして封着材料ペーストの塗布層の脱バイ工程および脱バイ層の焼成工程を実施することによって、膜厚が１２μｍの封着材料層を形成した。第１のレーザ光を照射した際の塗布層の温度は４２８℃、第２のレーザ光を照射した際の脱バイ層の温度は７３０℃であった。

【００６８】

得られた封着材料層の状態をＳＥＭで観察したところ、ガラス化していることは確認されたものの、表面には有機バインダ由来の気泡による変形が認められ、また内部には気泡が残留していることが確認された。このような封着材料層を用いて、第１のガラス基板と

第２のガラス基板とのレーザ封着工程を実施例１と同一条件で実施したところ、良好な封着状態や気密性は得られなかった。

【００６９】

（参考例２）

封着材料ペーストの塗布層に対する第１のレーザ光の照射条件を、パワー密度１４９Ｗ／ｃｍ^2、走査速度０．５ｍｍ／秒に変更する以外は、実施例１と同様にして封着材料ペーストの塗布層の脱バイ工程および脱バイ層の焼成工程を実施することによって、膜厚が１２μｍの封着材料層を形成した。第１のレーザ光を照射した際の塗布層の温度は４２８℃、第２のレーザ光を照射した際の脱バイ層の温度は７３０℃であった。

【００７０】

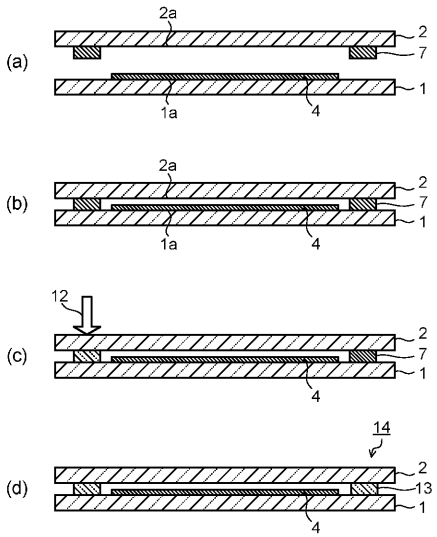
得られた封着材料層の状態をＳＥＭで観察したところ、ガラス化していることは確認されたものの、表面には有機バインダ由来の気泡による変形が認められ、また内部には気泡が残留していることが確認された。このような封着材料層を用いて、第１のガラス基板と第２のガラス基板とのレーザ封着工程を実施例１と同一条件で実施したところ、良好な封着状態や気密性は得られなかった。

【符号の説明】

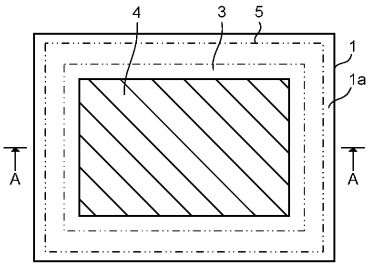
【００７１】

１…第１のガラス基板、１ａ…表面、２…第２のガラス基板、２ａ…表面、３…素子領域、４…電子素子部、５…第１の封止領域、６…第２の封止領域、７…封着材料層、８…封着材料ペーストの塗布層、９…第１のレーザ光、１０…脱バイ層、１１…第２のレーザ光、１２…第３のレーザ光、１３…封着層、１４…電子デバイス。

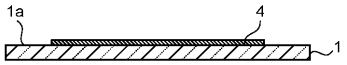
【図１】



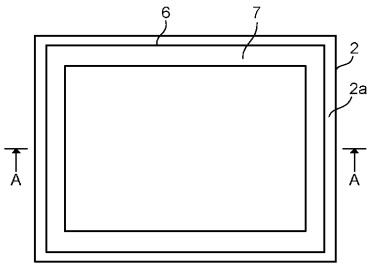
【図２】



【図３】



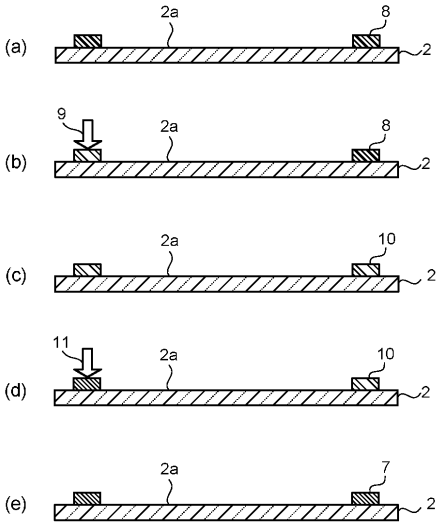
【図４】



【図５】



【図６】



フロントページの続き

(72)発明者　渡邉　満
東京都千代田区有楽町一丁目１２番１号　旭硝子株式会社内
(72)発明者　小野　元司
東京都千代田区有楽町一丁目１２番１号　旭硝子株式会社内

審査官　田澤　俊樹

(56)参考文献　特開２００７－２２７３４４（ＪＰ，Ａ）
特開２００８－１１５０５７（ＪＰ，Ａ）
特開２００９－１５５２００（ＪＰ，Ａ）
特表２００６－５２４４１９（ＪＰ，Ａ）
特表２００８－５１７４４６（ＪＰ，Ａ）
特開２００２－３６６０５０（ＪＰ，Ａ）
特開２００３－０６８１９９（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２００９／１５０９７５（WO，Ａ１）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０３Ｃ　２７／００－２７／１２
８／００－８／２４
Ｈ０１Ｊ　９／００－９／５２
Ｈ０１Ｍ　１２／００－１６／００
Ｈ０５Ｂ　３３／００－３３／２８